

**REFERENCE 1**

AN 1999-622744 [54] WPIX

DNC C1999-182197

TI PrePAration of copolymerised polyester.

DC A23

PA (NPEC) NIPPON ESTER CO LTD

CYC 1

PI JP-11158260 A 19990615 (199954)\* 6p

ADT JP-11158260 A 1997JP-0327497 19971128

PRAI 1997JP-0327497 19971128

AN 1999-622744 [54] WPIX

AB JP 11158260 A UPAB: 20000105

PrePAration of a copolymerised polyester(PE) comprises adding isophthalic acid(IPA) and ethylene glycol(EG) in a fixed copolymerising molar ratio and phosphoric acid to polyethylene terephthalate(PET) oligomer having average degree of polymerisation(Dp) of 10 or less, reacting the mixture at 200-280 degrees C for 0.5-4 hrs., adding antimony trioxide as a polymerising catalyst and finally solid-polymerising. The copolymerised PE has a molar ratio of the ethylene terephthalate(ETP) unit and ethylene isophthalate (EIP) unit of 98/2-85/15. The amount of the phosphoric acid is 0.0001-0.002 mol per mol of the acid component in the copolymerised PE.

Also claimed is the same prePAration of copolymerised PE as defined above except that copolymerised oligomer is used instead of PET and except

that IPA and EG are not used.

USE - The copolymerised PE is suitable for direct blow moulding or thick mouldings.

ADVANTAGE - The method provides a copolymerised PE having good transPArency and colour tone.

Dwg.0/0

JP 99158260 Machine Translation

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-158260

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 6 月 15 日

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステル製造法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08G 63/86

63/80

【F I】

C08G 63/86

63/80

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 2

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 9-327497

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 11 月 28 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000228073

【氏名又は名称】 日本エステル株式会社

【住所又は居所】 愛知県岡崎市日名北町 4 番地 1

(72) 【発明者】

【氏名】 稲田 祐路

【住所又は居所】 愛知県岡崎市日名北町 4-1

(72) 【発明者】

【氏名】 衣川 雅之

(57) 【要約】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-158260

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) June 15 day

(54) [Title of Invention] PRODUCTION METHOD OF COPOLYESTER

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08G 63/86

63/80

[FI]

C08G 63/86

63/80

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 2

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-327497

(22) [Application Date] 1997 (1997) November 28 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000228073

[Name] NIPPON ESTER CO. LTD. (DB 69-354-0882)

[Address] Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4-1

(72) [Inventor]

[Name] Taneda Yuu road

[Address] Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4-1

(72) [Inventor]

[Name] Koromogawa Masayuki

(57) [Abstract]

ISTA's ConvertedKokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

P.1

JP 99158260 Machine Translation

【課題】 三酸化アンチモン触媒を使用し、透明性及び色調に優れ、ダイレクトブロー成形用又は厚肉成形品用に適した、イソフタル酸成分を共重合したポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルを製造する。

【解決手段】 エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15である共重合ポリエステルの製造するに際し、平均重合度が10以下のオリゴマーにリン酸を共重合ポリエステルの酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度200～280℃で0.5～4時間反応させた後、重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合反応を行い、しかる後、固相重合反応を行う。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15である共重合ポリエステルの製造するに際し、平均重合度が10以下のポリエチレンテレフタレートオリゴマーにイソフタル酸とエチレングリコールとを所定の共重合モル比となる量及びリン酸を共重合ポリエステルの酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度200～280℃で0.5～4時間反応させた後、重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合反応を行い、しかる後、固相重合反応を行うことを特徴とする共重合ポリエステルの製造法。

【請求項2】 エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15である共重合ポリエステルの製造するに際し、平均重合度が10以下の共重合オリゴマーにリン酸を共重合ポリエステルの酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度200～280℃で0.5～4時間反応させた後、重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合反応を行い、しかる後、固相重合反応を行うことを特徴とする共重合ポリエステルの製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性及び色調が良好で、ダイレクトブロー成形用や厚肉成形品用に好適な共重合ポリエステルの製造法に関するものである。

【Problem】 Polyethylene terephthalate type copolyester where you used antimony trioxide catalyst, were superior in transparency, and the color for direct blow molding or was suited for one for thick molded article, copolymerizes isophthalic acid component is produced.

【Means of Solution】 When copolyester where mole ratio of ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is 98/2 to 85/15 is produced, average degree of polymerization  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole adds phosphoric acid in oligomer of the 10 or below vis-a-vis acid component 1 mole of copolyester, after 0.5 to 4 hours reacting, adds the antimony trioxide with temperature 200 to 280 °C as polymerization catalyst and does melt polymerization reaction, after that, does solid phase polymerization reaction.

#### 【Claim(s)]

【Claim 1】 Copolyester where mole ratio of ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is 98/2 to 85/15 is produced when, production method of copolyester which designates that average degree of polymerization isophthalic acid and the ethyleneglycol  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole adds quantity and phosphoric acid which becomes the specified copolymerization mole ratio in polyethylene terephthalate oligomer of 10 or below vis-a-vis the acid component 1 mole of copolyester, after 0.5 to 4 hours reacting, adds antimony trioxide with the temperature 200 to 280 °C as polymerization catalyst and does melt polymerization reaction, after that, does the solid phase polymerization reaction as feature.

【Claim 2】 When copolyester where mole ratio of ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is 98/2 to 85/15 is produced, production method of copolyester which designates that average degree of polymerization the  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole adds phosphoric acid in copolymer oligomer of 10 or below vis-a-vis acid component 1 mole of copolyester, after 0.5 to 4 hours reacting, adds antimony trioxide with temperature 200 to 280 °C as the polymerization catalyst and does melt polymerization reaction, after that, does solid phase polymerization reaction as feature.

#### 【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】 This invention, transparency and color being good, for direct blow molding and is something regarding production method of preferred copolyester in one for thick

JP 99158260 Machine Translation

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（PET）は、機械的特性、化学的安定性、透明性等に優れ、かつ、安価であり、各種のシート、フィルム、容器等として幅広く用いられており、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワイン用等の中空容器（ボトル）用途の伸びが著しい。

【0003】PET製ボトルは、一般に、PETチップを射出成形又は押出成形によりプリフォームに成形し、続いて、このプリフォームを金型内で延伸ブロー成形する方法で製造されている。

【0004】ところで、近年、ポリ塩化ビニル製ボトルの代替の目的で、ダイレクトブロー成形によるPET製ボトルが注目されている。しかし、通常のPETは、ダイレクトブロー成形するには、熔融強度が低く、成形時にドローダウンを起こしやすく、また、結晶性が高いため、成形時に白化しやすいという問題があった。

【0005】そこで、ダイレクトブロー成形用には、シクロヘキサジメタノールを共重合した変性PETやポリエチレンナフタレートを用いることが試みられている。しかし、この変性PETには、熱安定性が悪く、熔融成形時に熱分解によって色調が悪化しやすいという問題があり、ポリエチレンナフタレートには、PETに比べて高価であるという問題があった。

【0006】本発明者らは、安価なイソフタル酸成分を共重合した共重合PETは、高重合度のもを用いれば、ダイレクトブロー成形が可能であること、また、結晶性が抑制されているため、厚肉成形品にしても成形時に白化し難いことに注目して、透明性及び色調が良好な共重合ポリエステルを安価に製造する方法について種々検討した。

【0007】従来、ボトル用のPET又はPETを主体とする共重合ポリエステルの製造には、透明性及び色調の点で、主として二酸化ゲルマニウムが使用されているが、二酸化ゲルマニウムは三酸化アンチモンに比べると価格が高いため、コスト面で問題があった。

【0008】重合触媒として安価な三酸化アンチモンを用いた場合は、三酸化アンチモンが熔融重合中に還元され、アンチモン金属となってポリエステル中に析出するため、二酸化ゲルマニウムを用いた場合に比べて透明性及び色調が悪くという問題が

molded article.

【0002】

【Prior Art】Polyethylene terephthalate (PET), is superior in mechanical property, chemical stability and transparency etc, at the same time, it is a inexpensive, widely it is used as various sheet, film and container etc, especially, extension of the carbonated beverage, fruit juice beverage, liquid flavoring, edible oil, sake and or other hollow container (bottle) application for the wine is considerable.

【0003】As for PET bottle, generally, it forms in preform PET chip with the injection molding or extrusion molding, continuously, inside mold it has been produced this preform with method which drawing blow molding is done.

【0004】By way, recently, with objective of substitution of polyvinyl chloride bottle, the PET bottle due to direct blow molding is observed. But, as for conventional PET, direct blow molding to do, melt strength is low, when forming the drawdown is easy, in addition, because crystallinity is high to happen, when forming there was a problem that whitening to do is easy.

【0005】Then, it is tried in one for direct blow molding that modified PET and polyethylene naphthalate which copolymerize cyclohexane dimethanol are used. But, thermal stability is bad to this modified PET, there was a problem that in the polyethylene naphthalate there was a problem that, color is easy to deteriorate with the thermal decomposition is a expensive at time of melt molding in comparison with the PET.

【0006】As for these inventors, as for copolymerized PET which copolymerizes inexpensive isophthalic acid component, if those of high degree of polymerization are used, direct blow molding being possible, in addition, because crystallinity is controlled, when forming observing to whitening it is difficult doing to thick molded article, various it examined concerning the method where transparency and color produce good copolyester in inexpensive.

【0007】Until recently, germanium dioxide is used with point of transparency and the color, in production of copolyester which designates PET or the PET for bottle as main component mainly, but as for germanium dioxide when you compare to antimony trioxide, because price greatly it is high, there was a problem with cost aspect.

【0008】When inexpensive antimony trioxide is used as polymerization catalyst, antimony trioxide is reduced in the melt polymerization, becomes antimony metal and in order to precipitate in polyester, there was a

JP 99158260 Machine Translation

あった。また、成形する際に、ポリエステル中に含有しているアンチモン金属が結晶核となってポリエステルの結晶化速度を速めるため、ボトル等が白化しやすいという問題があった。

【0009】これらの問題を解決する方法として、三酸化アンチモンを重合触媒として使用する方法において、リン化合物を添加することによりポリエステルの透明性や色調を向上させる方法が検討されている。

【0010】しかし、リン化合物としてリン酸を使用すると、リン酸と三酸化アンチモンとが反応してリン酸アンチモン等の不溶性微粒子が形成され、ポリエステルの白濁して透明性が著しく悪化したり、重合触媒が失活することにより重合度が上がり難くなったりするという問題があった。

【0011】特開平3-18651号公報には、リン酸と三酸化アンチモンとの反応を防ぐため、リン酸のエチレングリコール溶液を還流加熱処理し、リン酸をエチレングリコールエステルとした後、三酸化アンチモンを添加した溶液を重合触媒として使用するポリエステルの製造法が開示されている。しかし、この方法では、リン酸のエチレングリコール溶液を還流加熱処理する工程を必要とするという問題があった。

【0012】また、特開平6-279579号公報には、ポリエステルの製造する際に、重合触媒として三酸化アンチモン、リン化合物としてリン酸トリメチル等のリン酸の低級アルキルエステルを使用し、これらを特定の割合で添加して溶融重合する方法が開示されている。しかし、この方法では、溶融重合時にリン酸の低級アルキルエステルが系外に揮散しやすく、リン化合物の残存量が少ないため、透明性や色調を向上させる効果は十分ではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安価な三酸化アンチモンを重合触媒として使用し、透明性及び色調に優れ、ダイレクトブロー成形用や厚肉成形品用に適した、イソフタル酸成分を共重合したPET系共重合ポリエステルの製造する方法を提供しようとするものである。

problem that transparency and color are inferior in comparison with when germanium dioxide is used. In addition, when forming, antimony metal which is contained in polyester becoming crystal nucleus, in order to hasten crystallization rate of polyester, there was a problem that bottle etc is easy to do whitening.

[0009] As method which solves these problem, uses antimony trioxide as polymerization catalyst regarding to method which, method which improves is examined the transparency and color of polyester by adding phosphorus compound.

[0010] But, when phosphoric acid is used as phosphorus compound, reacting with phosphoric acid and the antimony trioxide, antimony phosphate or other insolubility microparticle is formed, polyester does clouding and transparency deteriorates considerably, there was a problem that degree of polymerization becomes difficult to rise polymerization catalyst by inactivation doing.

[0011] In order to prevent reaction with phosphoric acid and antimony trioxide, the ethyleneglycol solution of phosphoric acid circulation heat treatment is done in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-18651 disclosure, after designating the phosphoric acid as ethyleneglycol ester, production method of polyester which uses solution which adds antimony trioxide as polymerization catalyst is disclosed. But, with this method, there was a problem that needs step which the ethyleneglycol solution of phosphoric acid circulation heat treatment is done.

[0012] In addition, when producing polyester, lower alkyl ester of trimethyl phosphate or other phosphoric acid is used to Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-279579 disclosure, as antimony trioxide and phosphorus compound as polymerization catalyst, these are added at specific ratio and method which melt polymerization is done is proposed. But, because with this method, at time of melt polymerization lower alkyl ester of the phosphoric acid is easy to do volatilization in outside the system, residual amount of phosphorus compound is little, transparency and color effect which improves was not the fully.

[0013]

[Problems to be Solved by the Invention] It is something which it tries to offer method which produces the PET-based copolyester where this invention used inexpensive antimony trioxide was superior in transparency, and the color was suited for direct blow molding and for one for thick molded article, copolymerizes isophthalic acid component as polymerization catalyst.

JP 99158260 Machine Translation

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、次の通りである。

1. エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15である共重合ポリエステルを製造するに際し、平均重合度が10以下のPETオリゴマーにイソフタル酸とエチレングリコールとを所定の共重合モル比となる量及びリン酸を共重合ポリエステルの酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度 200～280 °Cで 0.5～4時間反応させた後、重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合反応を行い、しかる後、固相重合反応を行うことを特徴とする共重合ポリエステルの製造法。

2. エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15である共重合ポリエステルの製造するに際し、平均重合度が10以下の共重合オリゴマーにリン酸を共重合ポリエステルの酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度 200～280 °Cで 0.5～4時間反応させた後、重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合反応を行い、しかる後、固相重合反応を行うことを特徴とする共重合ポリエステルの製造法。

[0015]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】本発明における共重合ポリエステルは、エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのモル比が98/2～85/15のランダム共重合ポリエステルである。エチレンテレフタレート単位の割合が大きすぎると、結晶化速度が速いため成形時に白化しやすく、一方、この割合が小さすぎると、耐衝撃性等の機械的特性が低下するとともに、ペレットが融着しやすく、固相重合が困難となり、好ましくない。

【0017】なお、共重合ポリエステルには、その特性を損なわない範囲で、他の共重合成分を含有させることができる。共重合成分の具体例としては、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,5-ペンタメチレンジオール、1,8-ヘキサメチレンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA又はビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0014]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, being a method which solves above-mentioned problem, as for gist, as follows is.

Copolyester where mole ratio of 1. ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is 98/2 to 85/15 is produced when, production method of copolyester which designates that average degree of polymerization isophthalic acid and the ethyleneglycol  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole adds quantity and phosphoric acid which become the specified copolymerization mole ratio in PET oligomer of 10 or below vis-a-vis the acid component 1 mole of copolyester, after 0.5 to 4 hours reacting, adds antimony trioxide with the temperature 200 to 280 °C as polymerization catalyst and does melt polymerization reaction, after that, does the solid phase polymerization reaction as feature.

When copolyester where mole ratio of 2. ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is 98/2 to 85/15 is produced, production method of copolyester which designates that average degree of polymerization the  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole adds phosphoric acid in copolymer oligomer of 10 or below vis-a-vis acid component 1 mole of copolyester, after 0.5 to 4 hours reacting, adds antimony trioxide with temperature 200 to 280 °C as the polymerization catalyst and does melt polymerization reaction, after that, does solid phase polymerization reaction as feature.

[0015]

[Embodiment of Invention] You explain in detail below, concerning this invention.

[0016] As for copolyester in this invention, mole ratio of ethylene terephthalate unit and ethylene isophthalate unit is the random copolymerization polyester of 98/2 to 85/15. When ratio of ethylene terephthalate unit is too large, because crystallization rate is fast, when forming when whitening it is easy to do, on one hand, this ratio is too small, as impact resistance or other mechanical property decreases, pellet melt adhesion becomes easy too, solid phase polymerization with difficult, is not desirable.

[0017] Furthermore, in range which does not impair characteristic, other copolymer component can be contained in copolyester. As embodiment of copolymer component, you can list adipic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, the 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid, 1,5-pentamethylene diol, 1,6-hexamethylene diol, diethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol and ethylene oxide addition compound etc of the bisphenol A or bisphenol S.

ISTA's Converted Kokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intscience.com> Tel:800-430-5727)

P.5

JP 99158260 Machine Translation

【0018】本発明の第一の方法においては、まず、テレフタル酸とエチレングリコールとを常法によってエステル化して、平均重合度が10以下のPETオリゴマーを得る。次いで、このPETオリゴマーにイソフタル酸とエチレングリコールとを所定の共重合組成となるように添加する。イソフタル酸とエチレングリコールとの割合は、モル比で1/2～1/4、好ましくは1/2.5～1/3.5程度とするのが適当であり、これらは別々に添加してもよいが、両者が一部反応した溶液又は未反応のスラリーの形で添加するのが望ましい。

【0019】また、第二の方法においては、テレフタル酸、イソフタル酸及びエチレングリコールを常法によってエステル化して、平均重合度が10以下で、所定の共重合組成を有する共重合オリゴマーを得る。

【0020】次に、リン酸を共重合ポリエステル酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ モル添加し、温度200～280℃で0.6～4時間、好ましくは温度230～280℃で1.5～3時間反応させる。

【0021】リン酸は、濃度0.2～1重量%のエチレングリコール溶液として添加するのが望ましい。リン酸溶液の濃度が低すぎると、多量のエチレングリコールが投入されることになって溶融重合の時間が長くなり、一方、リン酸溶液の濃度が高すぎると、未反応のリン酸が残存し、ポリエステルが白濁することがあり、好ましくない。

【0022】また、リン酸の添加量が少なすぎると、透明性の良好なポリエステルが得られず、一方、リン酸の添加量が多すぎると、効果が飽和するばかりか、投入されるエチレングリコールの量が多くなって溶融重合の時間が長くなり、好ましくない。

【0023】さらに、反応温度が低すぎたり、反応時間が短すぎたりすると、リン酸の反応が不十分となり、ポリエステルの白濁を防止する効果が十分発揮されない。一方、反応温度が高すぎたり、反応時間が長すぎたりすると、熱分解等の副反応が起こりやすく、ポリエステルの色調が悪くなる。

【0024】上記の反応に引き続いて、反応系に重合触媒として三酸化アンチモンを添加して溶融重合する。

【0018】Regarding to method of first of this invention, first, esterification doing terephthalic acid and ethyleneglycol with conventional method, average degree of polymerization obtains PET oligomer of the 10 or below. Next, isophthalic acid and ethyleneglycol in order to become specified copolymer composition, are added in this PET oligomer. As for ratio of isophthalic acid and ethyleneglycol, it is suitable, to make the 1/2 to 1/4 and preferably 1/2.5 to 1/3.5 extent with mole ratio, it is possible to add these separately, but both part adding in form of solution or the unreacted slurry which reacts is desirable.

【0019】In addition, regarding to second method, terephthalic acid, isophthalic acid and the ethyleneglycol esterification doing with conventional method, average degree of polymerization being 10 or below, you obtain copolymer oligomer which possesses specified copolymer composition.

【0020】Next,  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-3}$  mole it adds phosphoric acid vis-a-vis acid component 1 mole of copolyester, with temperature 200 to 280 °C 1.5 to 3 hours reacts with 0.5 to 4 hours and preferably temperature 230 to 280 °C.

【0021】As for phosphoric acid, to add as ethyleneglycol solution of concentration 0.2 to 1 wt%, it is desirable. When concentration of phosphoric acid solution is too low, it being decided that the ethyleneglycol of large amount is thrown, time of melt polymerization becomes long, when on one hand, concentration of phosphoric acid solution is too high, unreacted phosphoric acid remains, the polyester are times when clouding it does, is not desirable.

【0022】In addition, when addition quantity of phosphoric acid is too little, good polyester of the transparency is not acquired, when on one hand, addition quantity of phosphoric acid is many, effect it is saturated not only, quantity of ethyleneglycol which is thrown becoming many, time of melt polymerization becomes long, is not desirable.

【0023】Furthermore, reaction temperature is too low, reaction time is too short, when reaction of phosphoric acid becomes insufficient, effect which prevents the clouding of polyester is not shown fully. On one hand, reaction temperature is too high, reaction time is too long, when, the thermal decomposition or other side reaction becomes easy to happen, color of polyester bad.

【0024】Continuing to above-mentioned reaction, adding antimony trioxide to reaction system as polymerization catalyst, melt polymerization it does.

JP 99158260 Machine Translation

【0026】三酸化アンチモンの添加量は、ポリエステルを形成する酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $1.5 \times 10^{-4}$ ～ $2.5 \times 10^{-4}$ モルとするのが適当である。この添加量があまり少ないと熔融重合速度が遅く、逆に多すぎると触媒効果が飽和するばかりでなく、成形時にポリエステルが熱分解等を起こして物性が低下したり、着色したりして、好ましくない。

【0026】熔融重合は、通常、温度 250～300 °C、好ましくは 260～290 °C、圧力0.9hPa程度の減圧下で、極限粘度が 0.5～0.7 程度のポリエステルが得られるまで行われる。

【0027】なお、重合触媒として、三酸化アンチモンとゲルマニウム、チタン、コバルト、スズ等の金属の化合物やスルホン酸化合物を併用することもできる。また、熔融重合時に、必要に応じて、滑剤、顔料、酸化防止剤等の添加剤を存在させることができる。

【0028】熔融重合により得られるポリエステルは、環状オリゴマーやアルデヒド類を少なからず含有しており、ボトル用等には使用するには適していない。そこで、熔融重合により得られたポリエステルのペレット状に成形して、固相重合し、成形に必要な高重合度のポリエステルとするとともに、環状オリゴマー等の含有量を減少させることが必要である。

【0029】固相重合は、ポリエステルペレットを乾燥状態で、通常、100～180 °Cの温度で0.5～8時間加熱して予備結晶化させた後、190～230 °C、好ましくは200～220 °Cの温度で、不活性ガス流通下あるいは減圧下で、1～50時間、好ましくは5～30時間加熱することにより行われる。

【0030】固相重合は、ポリエステル中の環状オリゴマー等の含有量を減少させるために行うものであり、固相重合前のポリエステルが十分重合度の高いものであれば、固相重合により重合度を高める必要はないが、通常、極限粘度が0.1～0.5程度上昇するような条件で行われる。

【0031】本発明の方法で得られるポリエステルは、各種の成形物として使用されるが、特に、ダイレクトブロー成形による中空容器用として好適である。

【0032】ダイレクトブロー成形は、ポリエチレンやポリプロピレンのボトル成形に採用されている方法と同様に行う

【0025】As for addition quantity of antimony trioxide, it is suitable to make  $1 \times 10^{-4}$  to  $5 \times 10^{-4}$  mole and the preferably  $1.5 \times 10^{-4}$  to  $2.5 \times 10^{-4}$  mole, vis-a-vis acid component 1 mole which forms polyester. When this addition quantity is little excessively, melt polymerization rate is slow, when it is many conversely, catalytic effect it is saturated not only, when forming the polyester to happen thermal decomposition etc and property decreasing, coloring, is not desirable.

【0026】Melt polymerization is done, until, under vacuum of temperature 250 to 300 °C, the preferably 260 to 290 °C and pressure 0.9 hPa extent, intrinsic viscosity is usually acquired polyester of the 0.5 to 0.7 extent.

【0027】Furthermore, also compound of antimony trioxide and germanium, titanium, the cobalt and tin or other metal and it is possible as polymerization catalyst, to jointly use the sulfonic acid compound. In addition, at time of melt polymerization, according to need, lubricant, pigment and antioxidant or other additive it can exist.

【0028】Polyester which is acquired by melt polymerization contains cyclic oligomer and the aldehydes little, uses for one for bottle etc it is not suitable. Then, as forming in pellet, solid phase polymerization it does polyester which is acquired with melt polymerization it makes polyester of high degree of polymerization which is necessary for formation, it is necessary to decrease cyclic oligomer or other content.

【0029】Solid phase polymerization, with dry state, usually, 0.5 to 8-hour heating the polyester pellet with temperature of 100 to 180 °C, after preparatory crystallization, with temperature of the 190 to 230 °C and preferably 200 to 220 °C, under inert gas passage or under vacuum, is done the 1 to 50 hour and preferably 5 to 30 hour by heating.

【0030】Solid phase polymerization is something which is done in order to decrease cyclic oligomer or other content in the polyester if is something where polyester before solid phase polymerization fully degree of polymerization is high, it is not necessary to raise degree of polymerization with solid phase polymerization, but, it is done with kind of condition where usually, intrinsic viscosity rises 0.1 to 0.5 extent.

【0031】Polyester which is acquired with method of this invention is used as the various molded article, but especially, it is ideal as one for hollow container due to direct blow molding.

【0032】To do in same way as method which is adopted for bottle molding of the polyethylene or

JP 99158260 Machine Translation

ことができる。すなわち、射出成形又は押出成形によって溶融パリソンを造り、次いで、ブロー金型内で吹き込み成形すればよい。

【0033】また、本発明の方法で得られるポリエステルは、結晶性が抑制されており、厚肉成形品にしても白化し難いので、厚肉成形品の製造にも適している。厚肉成形品を製造する場合は、射出成形又は押出成形によりプレフォームを成形し、このプレフォームを再加熱して二軸延伸するホットパリソン法あるいはプレフォームの口栓部及び底部を予熱し、次いで、二軸延伸するコールドパリソン法等を適用することができる。

【0034】この際、射出成形あるいは押出成形時の成形温度、具体的には、成形機のシリンダー各部及びノズルの温度は、通常、270～300℃の範囲とする。また、延伸温度は、70～120℃、好ましくは80～110℃で、延伸倍率は、縦方向に1.5～3.5倍、円周方向に2～5倍の範囲とするのが適当である。

## 【0035】

【作用】本発明において、ポリエステルオリゴマーにリン酸を添加して反応させると、リン酸がエチレングリコール又はオリゴマーの末端水酸基と反応してリン酸エステルとなり、続いて行う溶融重合の際に三酸化アンチモンと反応せず、ポリエステル中に三酸化アンチモンに起因する不溶物が形成されなくなるため、透明性の良好なポリエステルが得られる。また、PETにイソフタル酸成分を少量共重合することで、結晶化が抑制されるため、成形時に白化が抑えられる。さらに、リン化合物が熱安定剤としても作用し、ポリエステルが熱的に安定化されるため、熱分解が抑制され、色調の良好なポリエステルが得られるものと認められる。

## 【0036】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、ポリエステルの特性値は次のようにして測定した。

(a) 極限粘度  $[\eta]$ 

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20.0℃で測定した。

## (b) 色調

polypropylene it is possible direct blow molding. It makes dissolving parison with namely, injection molding or extrusion molding and next, blow moldings should have done inside blowing mold.

[0033] In addition, as for polyester which is acquired with method of the this invention, crystallinity to be controled, because whitening it is difficult to do to thick molded article, it is suitable for also production of thick molded article. When thick molded article is produced, it forms, this preform reheating does the preform with injection molding or extrusion molding mouth part and bottom part of hot parison method or preform which biaxial stretching is done preheating it does, next, biaxial stretching does the cold parison method etc which it can apply.

[0034] In this case, molding temperature at time of injection molding or extrusion molding, concretely, as for cylinder section of molding machine and temperature of the nozzle, usually, it makes range of 270 to 300 °C. In addition, as for drawing temperature, with 70 to 120 °C and preferably 80 to 110 °C, as for the draw ratio, it is suitable in machine direction to make range of 2 to 5 times in the 1.5 to 3.5 times and circumferential direction.

## [0035]

[Work or Operations of the Invention] Regarding to this invention, adding phosphoric acid to polyester oligomer, when it reacts, the phosphoric acid reacting with terminal hydroxyl group of ethyleneglycol or oligomer, it becomes phosphate ester, continuously it does not react with antimony trioxide the case of melt polymerization which is done, because insoluble matter which originates in the antimony trioxide in polyester stops being formed, good polyester of transparency is acquired. In addition, because by fact that trace it copolymerizes the isophthalic acid component, crystallization is controled in PET, you can hold down when forming whitening. Furthermore, phosphorus compound as heat stabilizer it operates, because polyester is stabilized in thermal, thermal decomposition is controled, those where good polyester of color is acquired is recognized.

## [0036]

[Working Example(s)] Next, listing execution example, you explain this invention concretely. Furthermore, property value of polyester measured following way.

(A) Intrinsic viscosity  $[\eta]$ 

With equal weight blend of phenol and tetrachloroethane as solvent, it measured with temperature 20.0 °C.

## (B) Color tone

## JP 99158260 Machine Translation

日本電色工業社製の色差計ND-280型を用いて測定した。色調の判定は、ハンターの表色計で行った。L値は明度（値が大きい程明るい）、a値は赤-緑系の色相（+は赤味、-は緑味）、b値は黄-青系の色相（+は黄味、-は青味）を表す。ポリエステルの色調としては、L値が大きい程、a値が小さい程、また、極端に小さくならない限りb値が小さい程良好である。本発明では、特にb値が重要であり、b値が3以下であれば合格である。

## (c) 溶融ポリマーの透明性

透明なアクリル樹脂に二酸化チタンを0 ppm(サンプル①)、0.5 ppm(サンプル②)及び1.0 ppm(サンプル③)の3段階の濃度で分散させた標準サンプルと、溶融重合直後の溶融PEITとを目視で比較し、次の3段階で判定した。

○：透明度がサンプル②と同等以上

△：透明度がサンプル②より劣り、サンプル③と同等以上

×：透明度がサンプル③より劣る

## (d) プレートヘーズ

乾燥したポリエステルを成形温度 285℃、金型温度20℃、冷却時間30秒の条件で、厚さ5mm×長さ10cm×巾6cmのプレートに射出成形し、透明度を日本電色工業社製の濃度計 MODEL 1001 DP で評価した（空気：ヘーズ0%）。この値が小さい程透明性が良好であり、10%未満であれば合格である。

## (e) ボトルの透明性

乾燥したポリエステルを、シリンダー温度 260℃の押出機からパリソンを押し出し、成形温度 265℃、ブロー金型冷却温度15℃の条件でダイレクトブロー成形ボトルとし、その外観を目視で観察し、次の3段階で評価した。

○：良好（白化が認められない）

△：やや不良（一部に白化が認められる）

×：不良（全面に白化が認められる）

## 【0037】実施例1

ISTA's Converted Kokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

It measured making use of color difference meter ND - Model 80 of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) supplied. It decided color, with surface color meter of Hunter. As for L value lightness (Extent whose value is large it is bright. ), as for a value hue of red- green type (As for + as for redness and - greenishness ), as for b value hue (As for + as for yellowing and - blueness ) of yellow-blue system is displayed. As color of polyester, when extent and a value where L value is large are small, in addition, if it does not become extremely small, when b value is small, it is a good. If with this invention, especially b value is important and b value is the 3 or less, it is passing.

## (C) Transparency of molten polymer

In transparent acrylic resin titanium dioxide it compared with standard sample and dissolving PEIT immediately after melt polymerization which are dispersed with concentration of 3 stages of 0 ppm (sample .circle-1.), 0.5 ppm (sample .circle-2.) and 1.0 ppm (sample .circle-3.) with visual, decided with following 3 stages.

.circ.: Clarity sample .circle-2. same or greater

: Clarity from sample .circle-2. decoy, sample .circle-3. same or greater

X: Clarity from sample .circle-3. is inferior

## (D) Plate haze

(air : haze 0 %) which with condition of molding temperature 285 °C, mold temperature 20 °C and cooling time 30 second, the injection molding does polyester which it dries in plate of thickness 5 mm X length 10 cm X width 6 cm, appraises clarity with turbidity meter model 1001 DP of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) supplied. When this value is small, if transparency is good and is under the 10 % it is passing.

## (E) Transparency of bottle

Polyester which it dries, from extruder of cylinder temperature 260 °C it designated the parison as direct blow molding bottle with condition of extrusion, molding temperature 265 °C and the blowing mold cooling temperature 15 °C, observed external appearance with visual, appraised with following 3 stages.

.circ.: Good (It cannot recognize whitening. )

: A little deficiency (It can recognize whitening in part. )

X: Defect (It can recognize whitening in entire surface. )

## 【0037】Working Example 1

JP 99158260 Machine Translation

PETオリゴマーの存在するエステル化反応器に、テレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.6のスラリーを連続的に供給し、温度250°C、圧力50hPaの条件で反応させ、滞留時間を8時間として平均重合度7のPETオリゴマーを連続的に得た。このPETオリゴマー60kgと、イソフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.3の反応溶液とを、テレフタル酸成分とイソフタル酸成分とのモル比が92/8となる割合で重合反応器に仕込み、続いて、濃度0.5重量%のリン酸のエチレングリコール溶液をリン酸の量が酸成分1モルに対して $5 \times 10^{-4}$ モルとなる量で添加し、常圧下、温度260°Cで1.5時間攪拌しながら反応させた。その後、重合触媒として酸成分1モルに対して $1.7 \times 10^{-4}$ モルの三酸化アンチモンを加え、重合反応器中を減圧にして、最終的に圧力0.9hPa、温度280°Cで、2時間熔融重合を行い、 $[\eta]$ 0.72の共重合ポリエステルを得た。この共重合ポリエステルをペレット化したものを回転式固相重合装置に仕込み、圧力1.33hPa、温度70°Cで2時間予備乾燥を行い、引続き、温度130°Cで、6時間結晶化及び乾燥を行った後、210°Cに昇温し、24時間固相重合して、 $[\eta]$ 1.10の共重合ポリエステルを得た。

## [0038] 実施例2~8、比較例1~6

テレフタル酸成分とイソフタル酸成分との割合及びリン酸を添加して反応させる際の条件を表1及び表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様に実施した。

## [0039] 実施例9

PETオリゴマーの存在するエステル化反応器に、テレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.6のスラリー及びイソフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.3の反応溶液を、テレフタル酸成分とイソフタル酸成分とのモル比が92/8となる割合で連続的に供給し、温度250°C、圧力50hPaの条件で反応させ、滞留時間を8時間として平均重合度7の共重合オリゴマーを連続的に得た。この共重合オリゴマー60kgを重合反応器に仕込み、濃度0.5重量%のリン酸のエチレングリコール溶液をリン酸の量が酸成分1モルに対して $5 \times 10^{-4}$ モルとなる量で添加し、常圧下、温度260°Cで1.5時間攪拌しながら反応させた。以後、実施例1と同様にして熔融重合オリゴマー固相重合を行い、共重合ポリエステルを得た。

In esterification reactor where PET oligomer exists, it supplied slurry of the mole ratio 1/1.6 of terephthalic acid and ethyleneglycol to continuous, reacted with condition of temperature 250 °C and pressure 50 hPaG, it acquired PET oligomer of average degree of polymerization 7 in continuous with the residence time as 8-hour. At quantity which becomes  $5 \times 10^{-4}$  mole, vis-a-vis acid component 1 mole with the temperature 260 °C in polymerization reactor to insert reaction solution of mole ratio 1/1.3 of this PET oligomer 60 kg and the isophthalic acid and ethyleneglycol, at ratio where mole ratio of terephthalic acid component and the isophthalic acid component becomes 92/8, continuously, ethyleneglycol solution of phosphoric acid of the concentration 0.5 weight % quantity of phosphoric acid add under ambient pressure, 1.5 hours agitate and others it reacted. Vis-a-vis acid component 1 mole after that, as polymerization catalyst with finally pressure 0.9 hPa and temperature 280 °C, 2 hours melt polymerization was done including antimony trioxide of  $1.7 \times 10^{-4}$  mole, with in polymerization reactor as vacuum, copolyester of  $[\eta]$  0.72 was acquired. You inserted those which this copolyester pelletizing are done in rotary type solid phase polymerization equipment, did 2 hours preliminary drying with pressure 1.33 hPa, and temperature 70 °C continuously, with the temperature 130 °C, after doing 6 hours crystallization and drying, temperature rise you did in the 210 °C, 24 hours solid phase polymerization did, acquired copolyester of  $[\eta]$  1.10.

## [0038] Working Example 2 to 8 and Comparative Example 1 to 6

Adding ratio and phosphoric acid of terephthalic acid component and isophthalic acid component, case where it reacts as shown condition in Table 1 and Table 2, other than modifying, it executed in same way as Working Example 1.

## [0039] Working Example 9

In esterification reactor where PET oligomer exists, it supplied reaction solution of the mole ratio 1/1.3 of slurry and isophthalic acid and ethyleneglycol of mole ratio 1/1.6 of the terephthalic acid and ethyleneglycol, to continuous at ratio where mole ratio of terephthalic acid component and the isophthalic acid component becomes 92/8, reacted with condition of temperature 250 °C and the pressure 50 hPaG, it acquired copolymer oligomer of average degree of polymerization 7 in continuous with residence time as 8-hour. To insert this copolymer oligomer 60 kg in polymerization reactor, ethyleneglycol solution of phosphoric acid of concentration 0.5 weight % the quantity of phosphoric acid add under ambient

JP 99158260 Machine Translation

pressure, 1.5 h urs agitate atthe quantity which becomes  $5 \times 10^{-4}$  mole, vis-a-vis acid component 1 mole with the temperature 260 °C and others it reacted. melt polymerization oligomer solid phase polymerization was done from now on, Working Example 2 to similar, copolyester wasacquired.

【0040】上記の実施例及び比較例で得られた共重合ポリエステル特性値等を表1及び表2に示す。

[0040] Property value etc of copolyester which is acquired with above-mentioned Working Example and Comparative Example is shown in Table 1 and Table 2.

【0041】

[0041]

【表1】

[Table 1]

		TPA IPA (モル比)	リン酸添加、反応条件				熔融重合ポリエステル				固相重合ポリエステル			
			リン酸 添加濃度 (重量%)	リン酸 添加量	反応 温度 (°C)	反応 時間 (h)	[ $\eta$ ]	色 調			[ $\eta$ ]	透明性	プレート ヘイズ (%)	透明性
								L	a	b				
実 施 例	1	92/8	0.5	5.0	260	1.0	0.72	58.8	-2.6	1.6	1.10	○	5.6	○
	2	98/4	0.5	5.0	260	1.0	0.71	58.0	-2.8	1.8	1.08	○	6.7	○
	3	92/8	0.5	10.0	260	1.0	0.71	58.3	-2.4	2.0	1.08	○	5.8	○
	4	92/8	0.5	5.0	240	1.0	0.72	57.7	-2.8	2.2	1.09	○	6.0	○
	5	92/8	0.5	5.0	280	1.0	0.73	58.8	-2.4	2.5	1.11	○	6.2	○
	6	92/8	0.5	5.0	260	0.5	0.74	55.1	-2.0	1.7	1.13	○	6.8	○
	7	92/8	0.5	5.0	260	3.0	0.70	53.2	-2.5	2.6	1.06	○	6.3	○
	8	92/8	1.0	5.0	260	0.5	0.74	55.1	-2.0	1.9	1.13	○	6.9	○
	9	92/8	0.5	5.0	260	0.5	0.72	58.2	-2.6	1.7	1.10	○	5.8	○

注：(1) TPAはテレフタル酸成分、IPAはイソフタル酸成分

(2) リン酸の添加量の単位は、「 $\times 10^{-4}$ モル/酸成分モル」

【0042】

[0042]

【表2】

[Table 2]

		TPA IPA (モル比)	リン酸添加、反応条件				熔融重合ポリエステル				固相重合ポリエステル			
			リン酸 添加濃度 (重量%)	リン酸 添加量	反応 温度 (°C)	反応 時間 (h)	[ $\eta$ ]	色 調			[ $\eta$ ]	透明性	プレート ヘイズ (%)	透明性
								L	a	b				
比 較 例	1	100/0	0.5	5.0	260	1.0	0.72	58.1	-2.7	2.0	1.10	×	10.6	○
	2	80/20	0.5	5.0	260	1.0	0.70	55.5	-2.8	5.7	—	—	—	—
	3	92/8	0.5	0.5	260	1.0	0.70	54.7	-2.6	3.8	1.08	△	8.7	△
	4	92/8	0.5	5.0	300	1.0	0.74	51.8	-2.4	4.4	1.13	△	8.5	△
	5	92/8	0.5	5.0	260	0.3	0.70	52.1	-2.0	2.9	1.08	×	11.0	×
	6	92/8	0.5	5.0	260	5.0	0.71	51.2	-2.5	4.0	1.08	△	8.9	△

ISTA's ConvertedKokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

P.11

JP 99158260 Machine Translation

【0043】実施例1～9では、透明性及び色調の良好な共重合ポリエステルが得られた。これに対して、比較例では、次のような問題があった。比較例1では、イソフタル酸成分を共重合していないため、結晶化が速く、ボトルに白化が認められ、透明性が悪かった。比較例2では、イソフタル酸成分の共重合量が多すぎたため、固相重合時にペレットの融着が発生し、固相重合ポリエステルが得られなかった。比較例3では、リン酸の添加量が少なかったため、透明性を向上させる効果が乏しかった。比較例4では、リン酸溶液添加後の反応温度が高すぎたため、ポリエステルの色調が悪化した。比較例5では、リン酸溶液添加後の反応時間が短すぎたため、ポリエステルが白濁し、透明性が悪かった。比較例6では、リン酸溶液添加後の反応時間が長すぎたため、ポリエステルの色調が悪化した。

## 【0044】

【発明の効果】本発明によれば、安価な三酸化アンチモン触媒を使用し、透明性及び色調に優れ、ダイレクトブロー成形用又は厚肉成形品用に適した、イソフタル酸成分を共重合したPET系共重合ポリエステルの製造することができる。

[0043] With Working Example 1 to 9, good copolyester of transparency and color acquired. Vis-a-vis this, with Comparative Example, there was next kind of problem. With Comparative Example 1, because isophthalic acid component is not copolymerized, crystallization was quick, it could recognize whitening in bottle, transparency was bad. With Comparative Example 2, because amount of copolymerization of isophthalic acid component is many, melt adhesion of the pellet could occur at time of solid phase polymerization, could not acquire the solid phase polymerization polyester. In Comparative Example 3, because addition quantity of phosphoric acid is little, transparency the effect which improves was scanty. With Comparative Example 4, because reaction temperature after phosphoric acid solution adding is too high, the color of polyester deteriorated. With Comparative Example 5, because reaction time after phosphoric acid solution adding is too short, the polyester did clouding, transparency was bad. With Comparative Example 6, because reaction time after phosphoric acid solution adding be too long, the color of polyester deteriorated.

## [0044]

[Effects of the Invention] According to this invention, PET-based copolyester where you used inexpensive antimony trioxide catalyst, were superior in transparency, and color for direct blow molding or was suited for the one for thick molded article, copolymerizes isophthalic acid component can be produced.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**